

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-337800

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00 A
15/08	1 0 4	15/08 1 0 4 Z
27/36	1 0 2	27/36 1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-14366

(22) 出願日 平成10年(1998)1月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-88083

(32) 優先日 平9(1997)4月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 山崎 文晴

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72) 発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

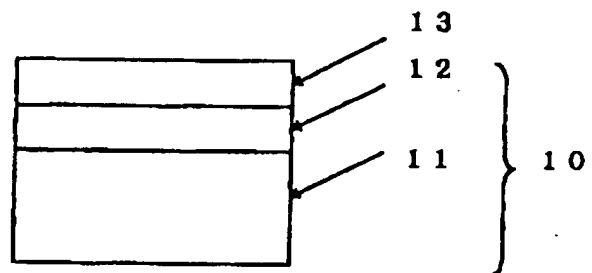
化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 透明断熱積層体及びそれを用いた透明断熱体及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 透明断熱積層体の基材にポリカーボネートを用い、その上に透明赤外反射膜を形成し、さらにその上にポリウレタン系またはポリエステルウレタン系接着剤層を形成する。この透明断熱積層体を金型の壁面近傍に設置してポリカーボネートを射出成形する。

【効果】 透明断熱積層体と成形体とが射出成形時に接着した透明断熱体が得られる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】シート状またはフィルム状の透明なポリカーボネート(A)の片面または両面に少なくとも透明赤外反射膜(B)を形成されてなり、かつ日射透過率が70%以下である積層体の透明赤外反射膜(B)の上に、ポリウレタン系またはポリエステルウレタン系接着剤層(C)が形成されてなることを特徴とする透明断熱積層体。

【請求項2】積層体の可視光透過率が50%以上であることを特徴とする請求項1記載の透明断熱積層体。

【請求項3】積層体の可視光透過率が20%以上、50%未満であることを特徴とする請求項1記載の透明断熱積層体。

【請求項4】透明赤外反射膜(B)が銀を主成分とする金属薄膜であることを特徴とする請求項1乃至3記載の透明断熱積層体。

【請求項5】銀を主成分とする金属薄膜に、銅、パラジウム、金のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項4記載の透明断熱積層体。

【請求項6】透明赤外反射膜(B)が高屈折率薄膜と金属薄膜とが3層以上交互に繰り返して形成された積層構成を有することを特徴とする請求項1乃至5記載の透明断熱積層体。

【請求項7】高屈折率薄膜が酸化インジウム、酸化錫、または酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする請求項6記載の透明断熱積層体。

【請求項8】ポリカーボネート(A)が、波長300nm～350nmの紫外光を遮断する機能を有することを特徴とする請求項1乃至7記載の透明断熱積層体。

【請求項9】請求項1乃至8記載の透明断熱積層体の接着剤層(C)の上に、ポリカーボネート樹脂を射出成形して得られることを特徴とする透明断熱体。

【請求項10】射出成形されたポリカーボネート樹脂が曲面を有することを特徴とする請求項9記載の透明断熱体。

【請求項11】請求項1乃至8記載の透明断熱積層体の接着剤層(C)の上に、ポリカーボネート樹脂を射出成形し、ポリカーボネート成形体と透明断熱積層体とを接着させることを特徴とする透明断熱体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は透明断熱積層体及びそれを用いた透明断熱体及びその製造方法に関する。詳しくは本発明はポリカーボネートからなる窓を射出成形する時に、透明断熱積層体を用いて一体成形が可能な透明断熱積層体に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年省エネルギーの要請が高まり、例えば建造物の窓、自動車の窓、列車の窓等から散逸する熱エネルギー等を遮断するための工夫が数多く考案され、

実用化されている。それらの中には二枚の硝子板の間に空隙を設けて二重構造としたものがあり、これは寒冷地における建造物の室内の保温のために広く利用されている。また、可視光は透過するが赤外光は反射する機能を有する薄膜を硝子表面に形成した断熱硝子も考案され、実用化されている。しかし、これらは①取扱いに注意を要する、②破損の際に硝子が飛散し危険である、といった欠点を有していた。

【0003】それらの問題を解決するために考案されたのが、透明高分子シートまたはフィルムの表面に前述した機能を有する薄膜を形成した透明断熱積層体を硝子に貼り合わせた透明断熱窓である。これは透明断熱シートまたはフィルムを硝子に貼り合わせることによって、硝子が破損したときの飛散を防止する機能を有するものである。高分子は摩耗によって傷が付き易く、実際には透明断熱積層体の両側から二枚の硝子板を貼り合わせ、外部と接触する機会を除いた透明断熱窓が開発された。また特に、高分子フィルムの表面に薄膜を形成することは、ロール・ツ・ロールで生産が行われるので生産性が良いばかりでなく、硝子板の表面に直接薄膜を形成するよりも大面積化が容易となった。

【0004】また、窓材としては硝子板に限定されるものではなく、透明なプラスチック板、例えばアクリル板やポリカーボネート板を使用しても軽量かつ割れにくい断熱窓を製造することができる。

【0005】可視光は透過させるが赤外光は反射させて透過させない機能を有する薄膜としては、広い光学的バンドギャップと高い自由電子密度を有する半導体薄膜が知られている。具体的にはアンチモンを含有した酸化錫や、錫を含有したインジウムが代表例として知られている。他には、金属の厚みを可視光に対して透明性を維持できる程度にした薄膜もある。具体的には金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、タングステン等が知られているが、可視光領域に吸収のない銀が最も最適な材料である。これらの技術の詳細については、例えば、食品流通技術(第17巻、第3号、11頁～14頁)や表面科学(第16巻、第1号、73頁～77頁)に記載されている。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】透明断熱積層体を硝子板やプラスチック板等の支持板に貼り合わせて断熱窓を形成する方法には、効率的にしかも大面積の窓が生産できるが、貼り合わせる加工が必須であるため、積層体と支持板との間に空泡やゴミが混入する恐れがある。空泡やゴミの混入は窓としての透明性を落とす重大な欠陥となる。

【0007】さらに問題となっているのは、この手法はローラーを用いて高分子シートと板とを貼り合わせるため曲面を持った断熱窓の製造が困難なことである。自動車の前部及び後部の窓や屋根部分の窓に断熱効果を付与

することは、夏期における自動車内の温度上昇を抑制するのみならず、温度調節効果を高めるためエネルギーの節約にもなる。しかしながらこれらの部位には曲面を持った窓が要求されるため工業的に断熱効果をもった窓を製造するのが困難であった。

【0008】その問題点を解決するためには透明断熱積層体と支持板とを貼り合わせる加工作業をなくすことが必要である。そのためには支持板を成形加工する際に透明断熱積層体をも組み込んで成形し、同時に接着を行ってしまう手法が考えられる。その手法では窓材としてはプラスチックを使用し、プラスチック支持板を射出成形する際に透明断熱積層体を成形用金型の中に組み込んでおき、そこへ支持板材料となるプラスチックを射出するのが簡便である。透明なプラスチックの窓材としては、ポリカーボネート樹脂が硬度、透明性において優れており、ポリカーボネート樹脂を支持板材料として曲面を有する透明断熱窓が製造できれば、割れない断熱窓として自動車用、建築用に使用できる。

【0009】しかしながら、従来の透明断熱積層体を金型の中に組み込んでポリカーボネートを射出成形すると、十分な密着性が得られず、積層体と射出成形体が簡単に剥離してしまう。

【0010】本発明の目的は、ポリカーボネートを射出成形して得られる窓材の射出成形時に、成形と同時に接着させることのできる透明断熱積層体を提供することであり、さらには曲面を有する断熱窓を工業的に有利に製造する方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明者等が鋭意調査したところ、基材にポリカーボネートを使用し、その上に透明断熱機能を有する透明赤外反射膜を形成し、さらにその上にポリウレタン系樹脂層、またはポリエステルウレタン系樹脂層を形成して透明断熱積層体を得て、この透明断熱積層体を金型の中に設置してポリカーボネートを射出成形することで、十分な密着力をもつ透明断熱体を得られることを見だし本発明に到達した。

【0012】即ち本発明は、(1) シート状またはフィルム状のポリカーボネート(A)の片面または両面に少なくとも透明赤外反射膜(B)を形成されてなり、かつ日射透過率が70%以下である積層体の透明赤外反射膜(B)の上にポリウレタン系またはポリエステルウレタン系樹脂層(C)が形成された透明断熱積層体、

(2) 積層体の可視光透過率が50%以上であることを特徴とする(1)に記載の透明断熱積層体、(3) 積層体の可視光透過率が20%以上、50%未満であることを特徴とする(1)に記載の透明断熱積層体、

(4) 透明赤外反射膜(B)が銀を主成分とする金属薄膜であることを特徴とする(1)乃至(3)に記載の透明断熱積層体、(5) 銀を主成分とする金属薄膜

に、銅、パラジウム、金のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする(4)に記載の透明断熱積層体、(6)

透明赤外反射膜(B)が、高屈折率薄膜と金属薄膜とが繰り返して形成された積層構成を有することを特徴とする(1)乃至(5)に記載の透明断熱積層体、(7)

高屈折率薄膜が酸化インジウム、酸化錫、または酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする(6)に記載の透明断熱積層体、(8) ポリカーボネート(A)が、波長300nm~350nmの紫外光を遮断する機能を有することを特徴とする(1)乃至(7)に記載の透明断熱積層体、(9) (1)乃至(8)のいずれかに記載の透明断熱積層体の接着剤層(C)の上に、ポリカーボネート樹脂を射出成形して得られることを特徴とする透明断熱体、(10) 射出成形して得られるポリカーボネート成形体が曲面を有することを特徴とする透明断熱体、(11) (1)乃至(8)のいずれかに記載の透明断熱積層体の接着剤層(C)の上に、ポリカーボネート樹脂を射出成形し、ポリカーボネート成形体と透明断熱積層体とを接着させることを特徴とする透明断熱体の製造方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の透明断熱積層体は、シート状またはフィルム状の透明なポリカーボネート(A)の片面または両面に少なくとも透明赤外反射膜(B)を形成されてなり、かつ日射透過率が70%以下である積層体の一方の該透明赤外反射膜(B)の上に、ポリウレタン系またはポリエステルウレタン系接着剤(C)が形成されてなるものである。

【0014】図1は本発明の透明断熱積層体の最も基本的な構成を断面から示したものである。シート状またはフィルム状のポリカーボネート(A)11の上に、透明赤外反射膜12、ポリウレタン系またはポリエステルウレタン系接着剤層13が形成されて、本発明の透明断熱積層体10が得られる。

【0015】本発明ではシート状またはフィルム状のポリカーボネートを使用する。透明赤外反射膜を形成する面がある程度平滑であり、可視光透過率が75%以上、好ましくは80%以上であれば市販されているものを使用できる。透明赤外反射膜を形成する面が平滑でない、凹凸によって膜状の透明赤外反射層が形成できない。可視光透過率が低いと透明赤外反射膜を形成した後の積層体が透明でなくなる。

【0016】本発明ではシート状またはフィルム状のポリカーボネートを使用する。ロール状に巻くことができるものをフィルム、巻くことができないものをシートという。従って厚さによってシート状とフィルム状とに区別され明確な境界厚さがあるわけではない。一般的には200 $\mu$ m以下の厚さのポリカーボネートはロール状に巻くことができるためフィルムといい、200 $\mu$ mより厚いものはシートという。本発明では平面状のポリカー

ボネートであればシート状、フィルム状のいずれも使用できる。ロール状であるものがロール・ツ・ロールによる連続大量生産に適しており、経済的に透明断熱積層体を製造することができる。

【0017】従来、高分子フィルムを基材とする透明断熱積層体には高透明であり耐衝撃性にも優れた性能を有するポリエチレンテレフタレートが多く用いられ、実際に実用化され市販されているのもポリエチレンテレフタレートを使用したものである。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートは耐衝撃性に弱い。これを基材に用いた透明断熱積層体を金型の壁面近傍に設置してポリカーボネートを射出成形すると、ポリエチレンテレフタレートが熱により構造破壊を起こしポリカーボネートと接着しない。破壊した射出成形後の試料を詳細に調査してみると、ポリエチレンテレフタレートの透明赤外反射膜との界面近傍付近で層状に破壊が生じて、射出成形したポリカーボネートと透明断熱積層体とが剥離してしまうことが判明した。

【0018】そこで我々は、様々な材料の基材について検討を行った結果、(1)透明赤外反射膜がその面上に形成できる、(2)金型の中に設置してポリカーボネートを射出成形しても破壊しない、という2つの条件をポリカーボネートが満たすことを見いだしたのである。

【0019】基材となるポリカーボネートシートまたはフィルムにあらかじめ紫外線吸収剤等を混入させ、紫外線を遮断する機能を付与させてもよい。紫外線を遮断する機能を有するものとして、波長300nm～350nmの紫外光に対する光線透過率が20%以下のものが好ましく、より好ましくは10%以下のものである。

【0020】近年、人の肌の健康と美容の点から紫外線を遮断する製品の需要が増しているが、本発明品なる透明断熱積層体にも基材に紫外線を遮断する機能を有するものを使用すれば、断熱効果だけでなく紫外線遮断をも兼ね備えた透明断熱積層体が得られるのである。特に本発明品を、自動車の窓に使用する場合には自動車に乗る人が日光に曝される機会が多いため、紫外線遮断の機能が付与されればその効果は大きい。

【0021】本発明においては、かかるシート状またはフィルム状のポリカーボネートの片面または両面に透明赤外反射膜を形成する。ここでいう透明赤外反射膜とは可視光(波長が400nm～800nmの光)に対しては透明で、赤外光(波長が780nm～1800nmの光)は反射して透過させない機能を有する薄膜である。さらに具体的に説明すれば、基材となるポリカーボネートの面上に該薄膜を形成した積層体の日射透過率が70%以下となる薄膜である。

【0022】可視光透過率については透明断熱体の用途に応じて設計すれば良い。なるべく透明断熱体の向こう側をはっきりと見たいという場合には可視光透過率は50%以上とするのが好ましく、逆に透明断熱体の向こう

側からあまりはっきりとは見られたくないという場合には可視光透過率は20%以上、50未満が好ましい。なお、本発明でいう可視光透過率、及び日射透過率とはJIS-R-3106において光学的に求める試験方法が規定されている光学的特性値である。

【0023】可視光透過率が20%より低いとこれを窓材として使用したときに室内に取り込まれる光の量が少なくなり室内が暗くなってしまう。日射透過率が高いと室温上昇をまねく赤外光成分が室内に透過してしまうため断熱効果が失われる。すなわち日射透過率は低く、可視光透過率は50%以上、若しくは20%以上50%未満のものが透明断熱積層体として使用できるのである。上記の光学特性を満たす積層体ができれば透明赤外反射膜は片面のみに形成しても両面に形成されていても構わない。通常片面の形成で光学特性を満足する透明断熱積層体が得られるので、いたずらに加工工程を増やして両面に形成する必要はない。

【0024】上記のような光学的特性を有する薄膜材料としては金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、タングステン等の金属が知られており、これらを高分子シートやフィルムの面上に可視光を透過させるほどの厚さに形成した透明断熱シートや透明断熱フィルムはすでに実用化され多くの特許出願がなされている(例えば、特開昭54-85282、特開昭54-85283、特開昭63-134232、特開昭63-239044、特開平02-289339、特開平03-178430等)。本発明における透明赤外反射膜もこれらの先行技術を利用することができるが、なかでも可視光領域に吸収のない銀は最も好適に使用できる。

【0025】銀薄膜は光学特性に優れており透明反射膜として使用できる。耐候性があまりよくなく高湿度雰囲気暴露されたり強い光があてられると、銀薄膜が凝集をおこし所々に直径1μm～50μm程度の銀粒子を形成する。遂にその部分が白っぽく見えるようになってしまい、美観が著しく損なわれる。このように窓としては重大な欠陥が生じることがある。そこで、銀薄膜の耐候性を向上させるには、銅、パラジウム、金、またはこれらの二種類以上を銀薄膜に混入させる方法がある。混入させる量は銀薄膜の光学特性を損なわない程度であればよいが、1重量%～50重量%が適当である。混入量が少なすぎると銀薄膜の耐候性を向上させるのに寄与しない。逆に多すぎると銀薄膜の可視光透過率が低下し光学的特性が損なわれる。

【0026】基材の面上に1層の金属薄膜が形成されていると、本来高い光線透過率の要求される可視光までも反射してしまい、結果的に可視光反射率を低減させることになる。透明赤外反射膜はその光学的特性を向上させる目的で金属薄膜と高屈折率薄膜との繰り返し積層構成を有するものとしてもかまわない。

【0027】本手法は反射防止膜の技術を応用したもの

で詳細は「光学薄膜ユーザーズハンドブック：James D. Rancourt 著（日刊工業新聞社、1991年）」の101頁～111頁に記載されており、適当な厚さに設定した高屈折率薄膜と金属薄膜とを繰り返して積層することにより特定の波長（例えば可視光領域の550nm）の反射を選択的に低減させることができる。本手法に従えば結果的に日射透過率を低減させることなく、可視光透過率を選択的に高めることができるのである。

【0028】高屈折率薄膜の高屈折率とは、可視光領域である550nmの光に対して1.6以上、好ましくは1.7以上の屈折率をいう。高屈折率薄膜の材料としては屈折率が高いこと以外に、（1）金属薄膜との密着性が良いこと、（2）可視光に対して透明であること、

（3）薄膜形成が可能なこと、等が挙げられる。代表的な材料としては酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン等が挙げられる。

【0029】透明赤外反射膜の形成方法の詳細を以下に記述する。ここでは該膜に最も適している材料である銀薄膜の形成方法について記述する。他の金属材料であっても基本的に原料を変更すれば銀薄膜の形成方法と同じ手法によって透明赤外反射膜を形成することができる。

【0030】銀薄膜の形成法は、湿式法及び乾式法がある。湿式法とはいわゆるメッキ法の総称であり、溶液から銀を析出させ膜を形成する方法であり、銀鏡反応等がある。一方、乾式法とは、真空成膜法の総称であり、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法等がある。とりわけ、本発明には連続的に成膜するロール・ツ・ロール方式が可能な真空成膜法が好ましく用いられる。

【0031】真空蒸着法とは真空容器の中で金属の原材料を電子ビーム、抵抗加熱、誘導加熱等で溶融させ蒸気圧を上昇させて蒸発させ、基材上に付着させる手法をいう。なお必要に応じて蒸着時にアルゴン、窒素等のガスを、好ましくは10mPa以上、真空容器内に導入してプラズマを形成させても良い。

【0032】スパッタ法では、DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法、ECRスパッタ法、コンベンショナルRFスパッタ法、コンベンショナルDCスパッタ法等を使用し得る。スパッタ法においては、原材料は銀の板状のターゲットを用いればよい。スパッタガスにはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等を使用し得るが、好ましくはアルゴンが用いられる。ガスの純度は99.0%以上が好ましいが、より好ましくは99.5%以上である。

【0033】本発明では基材にシート状またはフィルム状のポリカーボネートを使用する。真空成膜法を採用する場合には、ポリカーボネートは比較的吸水率の高い材

料であることに注意しなければならない。ポリカーボネートを容器の中にいれて真空にすると、吸水していた水分が徐々に放出されて、真空排気の時間が長くなり、形成された透明赤外反射膜に水分が不純物として取り込まれ、基材との密着性が低下したり、膜そのものの耐候性や光学特性を落とすことになるからである。そのため、真空成膜法により透明赤外反射膜を形成する際には熱処理等で十分に乾燥させたポリカーボネートシートまたはフィルムを使用しなければならない。

【0034】銀薄膜の厚さは5nm～50nmが好ましく、より好ましくは7nm～40nmである。銀薄膜は透明赤外反射膜として形成し、赤外光を反射させ日射透過率を低くするために設ける膜である。その厚みは前記要求を満たす厚みとしなければならない。他の材料についても同じことである。金属薄膜の厚さを厚くしていけば日射透過率は低下する。該膜が薄すぎると十分な赤外光反射が得られず日射透過率が高くなってしまふ。逆に該層が厚すぎると可視光を透過しなくなるのでこれもまた好ましくない。銀薄膜の場合は、日射透過率70%以下の光学特性を得られる厚さは5nm以上としなければならない。逆に50nmより厚いと透明性が損なわれるので好ましくない。従って銀薄膜の厚さは5nm～50nmの範囲で目標とする可視光透過率が得られる値にすればよい。

【0035】具体的には可視光透過率を50%以上としたい時には7nm以上、15nm以下の厚さが、20%以上、50%未満としたい時には15nmを越え、40nm以下の厚みが好ましい範囲である。もちろん他の材料を透明赤外反射膜として使用する場合にも、70%以下の日射透過率が得られる範囲内の任意の厚さにすればよいのである。

【0036】銀薄膜の耐候性の向上を目的として銅、パラジウム、金等を含有させる場合には、予め銀原料の中に所定の量の銅、パラジウム、金を含有させておき、上記に記述した手法と同様の手法で膜を形成することができる。なお、膜厚の測定は、触針粗さ計、繰り返して反射干渉計、マイクロバランス、水晶振動子法等がある。水晶振動子法では成膜中に膜厚の測定が可能なので所望の膜厚を得るのに適している。また、前もって成膜条件を定めておき、試料基材上に成膜を行い、成膜時間と膜厚の関係調べた上で、成膜時間により膜厚を制御する方法もある。

【0037】また光学特性の低下、特に可視光反射率の著しい低下を及ぼさない程度のニッケル、鉄、コバルト、タングステン、モリブデン、タンタル、クロム、インジウム、マンガ、チタン等の金属不純物が混入していてもよい。

【0038】光学特性の向上を目的とした高屈折率薄膜も、前述した薄膜形成技術である湿式法や乾式法を用いて形成することができる。原料に所望の材料を用れば金

属薄膜を形成するのと同様の手法を用いることができる。例えば、酸化インジウム薄膜を形成する場合には酸化インジウムを原料とした抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、スパッタ法等が使用できる。酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛は可視光に対して透明であるのに加え、導電性を有する。原料に導電性を必要とされる手法である直流スパッタ法でもこれらを成膜することができるため量産に適している。さらにこれらの材料は金属薄膜と同じ手法により形成することができるので、連続的に積層体を形成することができる。また別の成膜手法としては、インジウムを原料とし、真空容器内に酸素または酸化性のガスを導入し膜を酸化させながら形成するイオンプレーティング法や反応性スパッタ法も使用できる。

【0039】光学特性を向上させるためには金属薄膜と高屈折率薄膜との繰り返し積層数を増加させるのが好ましい。あまりにも積層数が多いと製造するのに多大な労力を要することになる。繰り返し積層数は7層程度で十分な効果が得られる。

【0040】透明赤外反射膜をポリカーボネートの面上に設ける際に、表面をコロナ放電処理、グロー放電処理、表面化学処理、粗面化処理等で前処理することにより薄膜と高分子との密着性を向上させる上で効果がある。

【0041】本発明では透明赤外反射膜の上にさらにポリウレタン系接着剤層またはポリエステルウレタン系接着剤層を形成する。これらの接着剤を透明赤外反射膜の上に形成させるのは、射出成形させたポリカーボネートと透明断熱積層体とを射出成形時に接着させるためである。これらの接着剤を形成せずにポリカーボネートを射出成形しても、射出成形されたポリカーボネート成形品は、透明断熱積層体とは密着せず容易に分離してしまうのである。

【0042】ポリウレタン系接着剤とはポリマー中にウレタン結合( $-OCONH-$ )を含むポリウレタンの硬化を利用した接着剤であり、ウレタン特有の柔軟性と優れた接着性を有していることから、振動吸収性を要求される靴底等に利用されてきた。さらに、ポリウレタン系接着剤は本発明に使用する接着剤として重要な特性となる熱衝撃性にも優れている。すなわち、ポリカーボネートを射出成形する際に、溶融したポリカーボネートが金型に侵入して透明断熱積層体と接触した後の数秒間は、溶融ポリカーボネートの温度である $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ に曝されることになる。ポリウレタン系接着剤はこの熱衝撃に耐えるものである。しかも、ポリウレタン系接着剤はウレタン特有の優れた柔軟性も有しているため、ポリカーボネートを射出成形した際に生じるストレスを緩和し、クラック等の構造的欠陥が発生することもない。

【0043】ポリウレタン系接着剤の硬化反応のメカニズムはすでによく知られたものであり、例えば「構造用

接着剤：中村考一編著（シーエムシー、1984年）」の220頁～234頁に詳細に記載されている。本発明には、ポリウレタン系接着剤と同様の性能を有するポリエステルウレタン系接着剤も使用できる。

【0044】接着剤層を透明赤外反射膜上に形成する手法としては従来公知の塗布法が採用でき、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、トランスファロールコータ、グラビアコータ、キスコータ等のコータを使用して塗布すればよい。これらの手法によればロール状のフィルムにも連続的に接着剤を塗布することができるので生産性に優れている。そのような場合には繰り出しロールから繰り出したフィルムに接着剤を塗布して再び巻き取りロールでフィルムを巻き取ることになる。巻き取ったフィルムの重なりによってフィルム同士が接着してしまわないように、接着剤を塗布した面に離型紙やマスキングフィルムを挿入しておく必要がある。なかでもリバースロールコータは広い粘度範囲にわたって均一な厚さの塗膜が形成できるので広く用いられている方法である。これら接着剤層を形成する手法の詳細は「コーティング方式：原崎勇次著（模書店、1979年）」に記載されている。

【0045】可視光に対する透明性を損なわない範囲で均一に塗布できれば、接着剤層の厚さは特に制限されない。通常は $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度である。該層が薄すぎると接着剤が均一に形成されず、部分的に密着力が低下する。逆に厚すぎると可撓性が低下する。接着剤層の厚さは、接着剤の粘度を調節するかコーターの幅や塗布速度を制御することで変えることができる。

【0046】接着剤層を形成したのとは反対側の面には必要に応じて光学特性を損なわない範囲で、ハードコート層、防汚層、紫外線吸収層等を形成しても構わない。

【0047】以上の如く作製された本発明の透明断熱積層体は接着剤層側を表側に出して金型に設置して、ポリカーボネートを射出成形する。これによりそのポリカーボネートと密着して一体化するため、それをそのまま透明断熱窓として使用することができる。従来は、透明断熱積層体を支持体に貼り合わせる方法で透明断熱窓を製造していた。この手法では、(1)透明断熱積層体の製造、(2)支持体の成形、(3)透明断熱積層体と支持体との貼り合わせ、の三工程を必要とした。本発明は上記の(2)と(3)の工程を一工程で済ませてしまう画期的な方法である。この発明がさらに画期的なのは、射出成形に用いる金型に曲面を有しているものを使用すれば、曲面を有する透明断熱窓を容易に得ることができる点である。従来の貼り合わせる方法では、曲面を有する支持体に透明断熱積層体を貼り合わせることが困難であった。とりわけ三次元的な曲面を有する支持体の場合には貼り合わせ加工は不可能であった。しかし、本発明の手法によれば容易に曲面を有する透明断熱体を工業的に生産することができる。

【0048】なお、今までに透明赤外反射膜の表面上に樹脂層を形成する技術が既に考案されている（例えば、特開昭57-107834や特開昭57-110443等）。しかしながら、これら先行技術は反射膜の保護を目的として樹脂層を形成させるものであり、接着剤としての機能を持たせるために形成しているものではない。ましてや射出成形時に成形品と接着し一体化してしまうことを想定しているものではない。本発明の、高分子を基材に用いた透明断熱積層体を成形時に同時に成形品と接着してしまうことは全く新しい方法を提供するものである。

【0049】ポリカーボネートの射出成形は、従来公知の成形機、例えば、スクリー式射出成形機やブランチ式射出成形機やブリアラ式射出成形機等を用いることができる。金型の中に透明断熱積層体を設置させて成形するため成形収縮率の小さくなるような条件を設定する。ポリカーボネートの成形収縮率は0.6%~0.8%である。成形収縮率が大きい場合には反りが生じたり、さらには剥離が生じたりする恐れがある。成形収縮率を小さくするための対策としては、シリンダ温度及び金型温度を高めに設定することが有効である。

【0050】さらに本発明の製造方法に関する説明を図2に従って記述する。図2は本発明に使用することのできる射出成形機の一例を示すもので、スクリー式射出成形機である。ここで、51はスクリー、52はホッパ、53は射出シリンダ、54はシフトシリンダ、55はヒーター、56はノズル、57は金型であり、10は金型内に設置された透明断熱積層体、30は射出成形によって得られる成形品を示す。本発明ではこの金型の内部の壁面に透明断熱積層体を、接着剤層を形成した面が金型に接するように設置し、ここへポリカーボネートを射出成形する。

【0051】射出成形はポリカーボネートのペレットをホッパ（52）に投入し、ヒーター（55）で加熱させながらスクリー（51）を通して、溶融したポリカーボネートをノズル（56）で流量を調整して金型（57）に射出し成形品を得る。そのようにして取り出した成形品は透明断熱積層体と一体となった透明断熱体である。図2に示したように金型の形状によっては曲面を有する透明断熱体を得られる。このようにして得られた透明断熱体の断面図を図3に示した。ここで10は透明断熱積層体、30は射出成形によって得られたポリカーボネート成形体であり、40は本発明による手法で成形時に透明断熱積層体が成形体に密着して得られた透明断熱体である。

【0052】なお、ポリカーボネートを射出成形する際の注意事項を以下に述べる。

（1）成形流動性が低いので、樹脂温度と射出圧力は高めにする。ただし前述したように温度が高すぎると、成形収縮によりクラックが入る恐れがある。

（2）ポリカーボネートは吸水率が高く、吸湿したまま成形すると、加水分解を起こして脆くなるので、成形前に樹脂を十分乾燥させる。

【0053】特に（2）に関してはポリカーボネートを射出成形する際に特に重要であるので十分な配慮が必要である。予め乾燥した容器に入れられた樹脂材料を用い、さらにホッパでドライヤーにより乾燥させるか赤外線加熱により乾燥させることが望ましい。

【0054】本発明品である透明断熱積層体の構成の分析方法を以下に説明する。ポリカーボネートシートまたはフィルム、透明赤外反射膜、接着剤層の各部の厚さは、その断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で測定できる。また、比較的厚いポリカーボネートまたはフィルムの厚さはマイクロゲージにより測定できる。ポリカーボネートシートまたはフィルムと接着剤層材料分析は、赤外分光（IR）により行う。透明赤外反射膜の材料分析は、蛍光X線分光（XRF）により行う。さらに、X線マイクロアナライザ（EPMA）では蛍光X線分光より微細な部分の元素分析を行う。また、透明赤外反射膜の形成された透明断熱積層体を、その膜面からイオンビームによりエッチングしながらオージェ電子分光（AES）をとることで深さ方向の組成分析を行い、積層構成の分析を行うことができる。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明の実施の態様の一例を説明する。

【0056】なお、実施例に記載された可視光透過率、日射透過率はJIS-R-3106に準拠し、分光光度計（日立製作所（株）製：U-3400）により波長340nm~1800nmの光線に対する透過率を測定し、その値から算出した。

【0057】（実施例1）ポリカーボネートフィルム（厚さ200 $\mu$ m、可視光透過率=87%）の一方の面に、アルゴン・酸素（酸素の分圧は全圧力の10%）混合ガスをスパッタガスとした直流マグネトロンスパッタリング法で、純度99.9%の酸化インジウムをスパッタし、厚さ40nmの高屈折率薄膜層を得た。さらにその上にアルゴンをスパッタガスとした直流マグネトロンスパッタリング法で、純度99.9%の銀をスパッタし、厚さ10nmの金属薄膜層を得た。さらにその上に前と同様の手法で、厚さ40nmの高屈折率薄膜層を得、三層構成の透明赤外反射膜を得た。その、可視光透過率、日射透過率を測定した。透明赤外反射膜の上にポリエステルウレタン系接着剤（東洋紡績（株）製：ハイロンUR1200）をリバースロールコートにより塗布し100℃で乾燥させることにより、厚さ1 $\mu$ mの接着剤層を形成し透明断熱積層体を得た。

【0058】（実施例2）接着剤をウレタン系接着剤（積水化学（株）製：エスダインUX-10）に変更し厚さを0.5 $\mu$ mとしたこと以外は、実施例1と同じ手

法により透明断熱積層体を得た。

【0059】(実施例3～5) 金属薄膜層の銀にパラジウムを10重量%(実施例3)、銅を10重量%(実施例4)、または金を10重量%(実施例5)含有させたこと以外は、実施例1と同じ手法で透明断熱積層体を得た。

【0060】(実施例6) 高屈折率薄膜層を形成せずに、金属薄膜層一層のみで透明断熱積層体を形成したこと以外は、実施例1と同じ手法で透明断熱積層体を得た。

【0061】(実施例7) ポリカーボネートフィルム(厚さ200 $\mu$ m、可視光透過率=87%)の一方の面にアルゴン・酸素(酸素の分圧は全圧力の10%)混合ガスをスパッタガスとした直流マグネトロンスパッタリング法で、純度99.9%の酸化インジウムをスパッタし、厚さ50nmの高屈折率薄膜層を得た。さらにその上にアルゴンをスパッタガスとした直流マグネトロンスパッタリング法で、純度99.9%の銀をスパッタし、厚さ22nmの金属薄膜層を得た。さらにその上に前と同様の手法で、厚さ50nmの高屈折率薄膜層を得、三層構成の透明赤外反射膜を得た。その、可視光透過率、日射透過率を測定した後、透明赤外反射膜の上にポリエステルウレタン系接着剤(東洋紡績(株)製:バイロンUR1200)をリバースロールコートにより塗布し100℃で乾燥させることにより、厚さ1 $\mu$ mの接着剤層を形成し透明断熱積層体を得た。

【0062】(実施例8～10) 金属薄膜層の銀にパラジウムを10重量%(実施例8)、銅を10重量%(実施例9)、または金を10重量%(実施例10)含有させたこと以外は、実施例7と同じ手法で透明断熱積層体を得た。

【0063】(比較例1) 実施例1と同じ手法で透明赤外反射膜を形成したが、接着剤層を形成しなかった。

【0064】(比較例2) 実施例6と同じ手法で透明赤外反射膜を形成したが、接着剤層を形成しなかった。

【0065】(比較例3) ポリカーボネートフィルムの代わりにポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ:188 $\mu$ m)を使用したこと以外は、実施例1と同じ手法により透明断熱積層体を得た。

【0066】以上の如く得られた透明断熱積層体の透明赤外反射膜側を表に出して成形用金型の壁面に設置し、スクリーインライン式射出成形機によりポリカーボネート樹脂を射出成形した。その際、ポリカーボネートは乾燥ペレットを使用し、シリンダ温度は250℃、金型温度は100℃とし、スクリー回転数は60rpm、射出圧力は1500kg/cm<sup>2</sup>(147MPa)、射出時間は20秒であった。成形品を金型より取り出し透明断熱積層体と射出成形されたポリカーボネートが密着しているかどうか確認した。以上の結果を表1にまとめた。

【0067】

【表1】

	基材	接着剤層の材料	可視光透過率	日射透過率	射出成形後の状態
実施例1	PC	ポリエステルウレタン系	79%	51%	剥離なし
実施例2	PC	ウレタン系	79%	51%	剥離なし
実施例3	PC	ポリエステルウレタン系	71%	54%	剥離なし
実施例4	PC	ポリエステルウレタン系	72%	53%	剥離なし
実施例5	PC	ポリエステルウレタン系	77%	53%	剥離なし
実施例6	PC	ポリエステルウレタン系	70%	51%	剥離なし
実施例7	PC	ポリエステルウレタン系	45%	24%	剥離なし
実施例8	PC	ポリエステルウレタン系	38%	23%	剥離なし
実施例9	PC	ポリエステルウレタン系	44%	23%	剥離なし
実施例10	PC	ポリエステルウレタン系	32%	21%	剥離なし
比較例1	PC	なし	79%	51%	剥離した
比較例2	PC	なし	79%	51%	剥離した
比較例3	PET	ポリエステルウレタン系	78%	52%	剥離した

上記の結果から本発明品なる透明断熱積層体は、射出成形時に剥離が起きていないことが分かる。

【0068】

【発明の効果】本発明に従えば、ポリカーボネートを射出成形する時に、成形と同時に接着させることのできる

透明断熱積層体を提供することであり、さらには曲面を有する断熱窓の工業的に有利な製造方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明断熱積層体の断面構造を示す図で



ある。

【図2】射出成形機の一例を示す図である。

【図3】本発明の透明断熱体の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

10 透明断熱積層体

11 ポリカーボネートシートまたはフィルム

12 透明赤外反射膜

13 接着剤層

30 ポリカーボネート成形体

40 透明断熱積層体が接着した透明断熱体

51 スクリュー

52 ホッパ

53 射出シリンダ

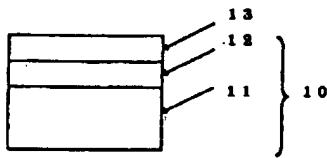
54 シフトシリンダ

55 ヒーター

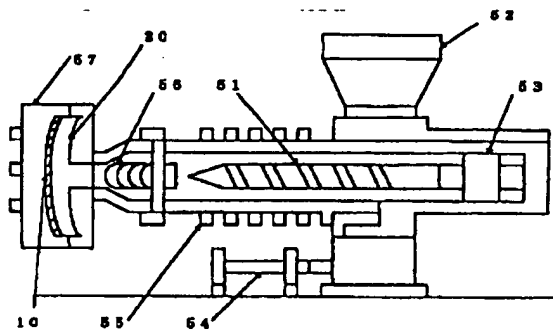
56 ノズル

57 金型

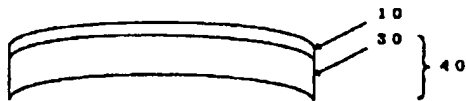
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G02B 5/26

識別記号

F I

G02B 5/26

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 10-337800

**TRANSPARENT THERMAL INSULATING LAMINATE, TRANSPARENT  
THERMAL INSULATING MATERIAL MADE THEREWITH AND A  
MANUFACTURING METHOD THEREOF**

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX20024]

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 10-337800

Technical Indication Section

Int. Cl.<sup>6</sup>:

B 32 B 7/02  
B 29 C 45/14  
B 32 B 9/00

15/08  
27/36

B 32 B 7/02  
B 29 C 45/14  
B 32 B 9/00

15/08  
27/36

G 02 B 5/26  
G 02 B 5/26

Identification code:

103  
104  
102  
103  
104  
102

Sequence Nos. for Office Use:

FI

A  
Z

Application No.:

Hei 10-14366

Application Date:

January 27, 1998

Publication Date:

December 22, 1998

No. of Inventions:

11 OL (Total of 9 pages)

Examination Request:

Not requested

TRANSPARENT THERMAL INSULATING LAMINATE, TRANSPARENT THERMAL  
INSULATING MATERIAL MADE THEREWITH AND A MANUFACTURING METHOD  
THEREOF

*[Tohmei dan'netso sekisohtai oyobi sore o mochiita tohmei dan'netsutai, oyobi sono seizoh  
houhoh]*

Applicant:

000005887  
Mitsui Petrochemical Co., Ltd.  
3-2-5 Kasumigaseki  
Chiyoda-ku, Tokyo

Inventors:

Fumiharu Yamazaki  
c/o Mitsui Petrochemical Co., Ltd.  
1190 banchi, Kazama-cho  
Sakae-ku, Yokohama-shi  
Kanagawa-ken

Shin Fukuda  
c/o Mitsui Petrochemical Co., Ltd.  
1190 banchi, Kazama-cho  
Sakae-ku, Yokohama-shi  
Kanagawa-ken

*[There are no amendments to this patent.]*

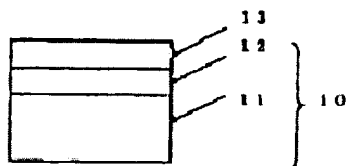
**(54) [Title of the Invention]**

Transparent thermal insulating laminate, transparent thermal insulating material made therewith, and a manufacturing method thereof

**(57) [Abstract]**

[Means of solution] Polycarbonate is used as the substrate of a transparent thermal-insulating laminate, a transparent infrared-reflecting film is deposited on the substrate, and a polyurethane based or polyester urethane based adhesive layer is further applied. The transparent thermal-insulating laminate produced above is arranged at or near the wall surface of the die and injection molding of polycarbonate is performed.

[Effect] A transparent thermal-insulating material where the transparent thermal-insulating laminate and molded item are bonded at the time of injection molding is produced.

**[Claims of the invention]**

[Claim 1] A transparent thermal-insulating laminate having a solar radiation transmittance of 70% or below characterized by the fact that a polyurethane based or polyester-urethane based adhesive layer (C) is formed on the transparent infrared-reflecting film (B) of a laminate produced by depositing at least a transparent infrared-reflecting film (B) on one surface or both surfaces of a sheet-like or film-like transparent polycarbonate (A).

[Claim 2] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 1 wherein the visible-light transmittance of the laminate is at least 50%.

[Claim 3] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 1 wherein the visible-light transmittance of the laminate is in the range of 20% to 50%.

[Claim 4] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 1 through Claim 3 wherein the transparent infrared-reflecting film (B) is a metal thin-film composed mainly of silver.

[Claim 5] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 4 wherein at least one component selected from the group consisting of copper, palladium, and gold is included in the metal thin-film mainly composed of silver.

[Claim 6] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 1 through Claim 5 wherein the transparent infrared-reflecting film (B) has a laminate structure wherein a thin-film with a high refractive index and a metal thin-film are laminated in alternating layers so as to form at least three layers.

[Claim 7] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 6 wherein the thin-film with a high refractive index is mainly composed of indium oxide, tin oxide, or zinc oxide.

[Claim 8] The transparent thermal-insulating laminate of Claim 1 through Claim 7 wherein polycarbonate (A) is capable of blocking ultraviolet at wavelengths in the range of 300 nm~350 nm.

[Claim 9] A transparent thermal-insulating material produced by injection molding a polycarbonate resin onto adhesive layer (C) of the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned Claim 1 through Claim 8.

[Claim 10] The transparent thermal-insulating material of Claim 9 wherein the injection molded polycarbonate resin has a curved surface.

[Claim 11] A method of producing transparent thermal-insulating material consisting of injection molding a polycarbonate resin on adhesive layer (C) of the transparent thermal-insulating laminate of the

above-mentioned Claim 1 through Claim 8 and bonding of the polycarbonate molding and transparent thermal-insulating laminate is achieved.

**[Detailed description of the invention]**

[0001]

[Technical field of the invention]

The present invention pertains to a transparent thermal-insulating laminate, transparent thermal-insulating material made therewith, and a manufacturing method thereof. More precisely, the invention pertains to a transparent thermal-insulating laminate that can be molded to form a solid windowpane made of polycarbonate at the time of solid molding of a transparent thermal-insulating laminate by means of injection molding.

[0002]

[Prior art]

The demand for energy-savings has been high in recent years and many ideas for blocking loss of thermal energy, etc. via the windows of buildings, the windows of vehicles, the windows of railroad cars, etc. have been proposed. Among them, double-pane windows where a space is provided between two sheets of glass is known and widely used for insulation of buildings in cold climate zones. Also, a thermal-insulating glass having a thin-film formed on the surface of the glass that transmits visible light but reflects infrared rays has been designed and is being used. However, the above-mentioned glasses have problems associated with their use such as (1) handling requires caution and (2) flying of glass fragments at the time of breakage is dangerous.

[0003] In order to eliminate the above-mentioned problems, a method is known for producing a transparent thermal-insulating window by bonding onto a glass pane a transparent thermal-insulating

laminate comprising a thin-film having the above-mentioned function on the surface of a transparent polymer sheet or film. When a transparent insulation sheet or film is applied to the glass, flying of fragments of glass at the time of breakage of the glass pane can be prevented. But, scratches are likely to be produced in the polymeric material as a result of abrasion, thus, two sheets of glass are bonded to either surface of the transparent thermal-insulating laminate so as to prevent [the polymer film or sheet] from coming into contact with external items. Furthermore, formation of the thin-film on the surface of the polymer film can be done by a roll-to-roll production method; thus, productivity is increased and a greater [laminated] area is possible than is the case when a thin-film is applied directly to the surface of the glass.

[0004] Furthermore, the material used for the window is not limited to glass sheets and when a transparent plastic sheet, for example, an acrylic sheet or a polycarbonate sheet is used, a lightweight thermal-insulating window can be produced.

[0005] As a thin-film that transmits visible light and reflects infrared rays, semiconductor thin-films having a wide optical band gap and high free-electron density are known. In specific terms, tin oxide containing antimony, indium containing tin, etc. are known as typical examples. Furthermore, a thin-film wherein the thickness of the metal is adjusted to a thickness capable of maintaining transparency to visible light can be mentioned. In specific terms, gold, silver, copper, aluminum, nickel, tungsten, etc. are known, and a silver without absorption in the visible light region is a most effective material. The above-mentioned technology is described in detail in, for example, *Food Flow Technology* (Vol. 17, No. 3, pp. 11~14), *Surface Science* (Vol. 16, No. 1, pp. 73~77), etc.

[0006]

[Problems to be solved by the invention]

In a method whereby a transparent thermal-insulating laminate is applied to a substrate such as a glass



sheet or plastic sheet so as to produce a thermal insulating window, a window with a large surface area can be produced efficiently, but a laminating process is required; thus, formation of air bubbles and inclusion of dust is likely to occur in the space between the laminate and the substrate. The above-mentioned formation of air bubbles and inclusion of dust are major problems that cause deterioration in transparency of the window.

[0007] And an additional problem is that production of a thermal insulating window with a curved surface is difficult since application of the polymer sheet is done with rollers in the above-mentioned method. Application of thermal-insulation properties to the windshield, rear window, and roof windows of vehicles controls the temperature increase inside the vehicle during the summer months and conserves energy as required for effective temperature control. However, windows with a curved surface are required for these areas, and industrial production of windows with a curved surface is difficult.

[0008] In order to eliminate the above problems, it is necessary to eliminate the process used for bonding the transparent thermal-insulating laminate with the substrate. In order to achieve the above objective, a method wherein production and bonding of the transparent thermal-insulating laminate at the time of molding the substrate is conceivable. In this case, it is convenient when a transparent thermal-insulating laminate is placed in the die prior to the time of injection of the plastic substrate and injection is performed for the plastic that forms the substrate material. For the transparent plastic window material, polycarbonate resins exhibit excellent hardness and transparency, and when production of a transparent thermal insulating window with a curved surface is made possible, the window can be used as an unbreakable thermal-insulating window for vehicles and construction.

[0009] However, when injection molding of polycarbonate is done with a conventional transparent thermal-insulating laminate in the die, adequate adhesion cannot be obtained and the laminate and the injection molding are easily separated.

[0010] The purpose of the present invention is to produce a transparent thermal-insulating laminate capable of bonding at the time of molding by means of injection molding of the transparent thermal-insulating laminate, and furthermore, to provide an industrial method of producing a thermal-insulating window with a curved surface.

[0011]

[Means to solve the problem]

As a result of much research conducted by the present inventors on the present topic in an effort to eliminate the above-mentioned problems of the prior art, they discovered that a transparent thermal-insulating material having adequate adhesion can be produced when a polycarbonate is used as a substrate, a transparent infrared-reflecting film having transparent thermal insulating performance is formed on the substrate, and a polyurethane based resin layer or polyester-urethane based resin layer is further deposited to produce a transparent thermal-insulating laminate, and the resulting transparent thermal-insulating laminate is arranged inside a die and injection molding is performed with polycarbonate, and the present invention was accomplished.

[0012] In other words, the present invention is (1) a transparent thermal insulating laminate characterized by the fact that a polyurethane based or polyester-urethane based adhesive layer (C) is formed on transparent infrared-reflecting film (B) of a laminate produced by depositing at least a transparent infrared-reflecting film (B), having a solar radiation transmittance of 70% or below, on one surface or on both surfaces of a sheet-like or film-like transparent polycarbonate (A); (2) a transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) wherein the visible light transmittance of the laminate is at least 50%; (3) the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) wherein the visible light transmittance of the laminate is in the range of 20% to 50%; (4) the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) through (3) wherein the transparent infrared-

reflecting film (B) is a metal thin-film mainly composed of silver; (5) the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (4) wherein at least one component selected from the group consisting of copper, palladium, and gold is included in the metal thin-film mainly composed of silver; (6) the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) through (5) wherein the transparent infrared-reflecting film (B) has a laminated structure wherein a thin-film with a high refractive index and a metal thin-film are laminated in alternating layers so as to form at least three layers; (7) the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (6) wherein the thin-film with a high refractive index mainly composed of indium oxide, tin oxide, or zinc oxide; (8) the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) through (7) wherein the polycarbonate (A) is capable of blocking ultraviolet with wavelengths in the range of 300 nm~350 nm; (9) a transparent thermal-insulating material produced by injection molding a polycarbonate resin onto the adhesive layer (C) of the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) through (8); (10) the transparent thermal-insulating material of the above-mentioned (9) wherein the injection molded polycarbonate resin has a curved surface; (11) a method of producing transparent thermal-insulating material consisting of injection molding a polycarbonate resin onto adhesive layer (C) of the transparent thermal-insulating laminate of the above-mentioned (1) through (8) and bonding the polycarbonate molding and transparent thermal-insulating laminate.

[0013]

[Embodiment of the invention]

The present invention is a transparent thermal-insulating laminate characterized by the fact that a polyurethane based or polyester urethane based adhesive layer (C) is formed on a transparent infrared reflecting film (B) of a laminate produced by depositing at least a transparent infrared reflecting film (B), having a solar radiation transmittance of 70% or below, on one surface or both surfaces of a sheet-like

or film-like transparent polycarbonate (A).

[0014] Fig. 1 is a cross-section view that shows the basic structure of the transparent thermal-insulating laminate of the present invention. Transparent infrared-reflecting film 12, window with a curved surface polyurethane-based film-like transparent polycarbonate 13 is formed on a sheet-like or film-like transparent polycarbonate (A) 11 and the transparent thermal-insulating laminate 10 of the present invention is produced.

[0015] In the present invention, a sheet-like or film-like transparent polycarbonate is used. A commercial material having a relatively flat surface on the side where the transparent infrared-reflecting film is to be formed and a visible light transmittance of at least 75%, preferably, at least 80% can be used in this case. When the surface on the side where the transparent infrared-reflecting film is to be formed is not flat, formation of a film-like transparent infrared-reflecting film layer is difficult. When the visible-light transmittance is low, a transparent laminate cannot be produced upon applying the transparent infrared-reflecting film.

[0016] In the present invention, a sheet-like or film-like polycarbonate is used. Those that can be taken-up on a roll are referred to as film-like, and those that cannot be taken-up on a roll are referred to as sheet-like. Thus, the material is classified as a film or a sheet depending on the thickness of the material and no clear boundary exists. In general, a polycarbonate with a thickness of 200  $\mu\text{m}$  or less is referred to as film and a polycarbonate with a thickness greater than 200  $\mu\text{m}$  is referred to as sheet. In the present invention, either a sheet-like or film-like polycarbonate can be used as long as the material is flat. When the material is in the form of a roll, it is convenient for continuous mass production by means of a roll-to-roll process, and production of a transparent thermal-insulating laminate can be done economically.

[0017] In the past, polyethylene terephthalate which has high transparency and high impact resistance

has been widely used for transparent thermal-insulating laminates having a polymer film for the base material, and those commercially available are made of polyethylene terephthalate. However, thermal shock resistance is not adequate for polyethylene terephthalate. When a transparent thermal-insulating laminate having the base material made of the above-mentioned material is arranged at or near the wall surface of a die and injection molding of polycarbonate is performed, the polyethylene terephthalate undergoes structural failure due to heat and bonding with polycarbonate does not take place. As a result of a careful examination of samples destroyed after injection molding, it was found that lamellar destruction of polyethylene terephthalate took place at and near the boundary with the transparent infrared-reflecting film and that delamination of the injection molded polycarbonate and transparent thermal-insulating laminate resulted.

[0018] As a result of further studies conducted on many materials used as base materials by the present inventors, they discovered that polycarbonate satisfies the following two conditions: (1) a transparent infrared-reflecting film can be formed on the surface and (2) destruction does not occur upon injection molding of the polycarbonate.

[0019] Components such as ultraviolet absorbers are mixed with the base material polycarbonate sheet or film ahead of time and an ultraviolet blocking effect can be imparted. As materials capable of blocking ultraviolet, those with a light transmittance for ultraviolet with a wavelength in the range of 300 nm~350 nm that is 20% or below are desirable and those for which it is 10% or below are even more desirable.

[0020] In recent years, the importance of products with an ultraviolet blocking effect is on the increase from the standpoint of health and cosmetic purposes, and a transparent thermal-insulating laminate with a base material having an ultraviolet blocking effect is used, thermal insulating performance as well as ultraviolet blocking effect can be achieved as well. Especially, when the transparent thermal-insulating

laminate of the present invention is used for the windows of vehicles, a transparent thermal-insulating laminate with an ultraviolet blocking effect can be useful.

[0021] In the present invention, a transparent infrared-reflecting film is formed on one surface or both surfaces of a sheet-like or film-like transparent polycarbonate. In this case, transparent infrared-reflecting film means a thin-film that transmits visible light (light with a wavelength of 400 nm~800 nm) but reflects infrared ray (light with a wavelength of 780~1800 nm). In specific terms, a thin-film having a solar radiation transmittance of a laminate having a thin-film on the base material polycarbonate of 70% or below can be mentioned.

[0022] The solar radiation transmittance is designed according to application of the transparent thermal-insulating material. When a clear view is desired, a visible light transmittance of at least 50% is required, and when a lesser degree of clear view is desired, visible light transmittance in the range of 20% to 50% is suitable. In this case, the visible light transmittance and solar radiation transmittance used in the present invention are optical values based on the test method specified in JIS-R-3106.

[0023] When the visible light transmittance of the above-mentioned laminated is less than 20%, the light that enters a room is reduced when said laminate is used as a window material, and the room becomes dark. When the solar radiation transmittance is high, thermal insulating performance is lost since the infrared component that causes an increase in the temperature inside the room is transmitted. In other words, a material having a low solar radiation transmittance and having a visible light transmittance of at least 50%, preferably, 20% to 50%, can be used effectively as a transparent thermal-insulating laminate.

When the laminate satisfies the above-mentioned optical characteristics, a transparent infrared-reflecting film can be formed on one surface or on both surfaces. In general, a transparent thermal-insulating laminate that satisfies the above optical characteristics can be produced by formation upon a single surface, thus, it is not necessary to add an extra process.

[0024] For the thin-film material having the above-mentioned characteristics, metals such as gold, silver, copper, aluminum, nickel, and tungsten are known, and a transparent thermal insulating sheet and transparent thermal insulating film having the above-mentioned film at an appropriate thickness on a polymer sheet or film are being used in practice and many patent applications have been submitted (for example, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 54-85282, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 54-85283, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 63-134232, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 63-239044, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 02-289339, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 03-178430, etc.).

The above-mentioned prior art can be used for the transparent infrared-reflecting film in the present invention as well, and in particular, silver that does not exhibit absorption in the visible-light region can be used effectively in this case.

[0025] A silver thin-film exhibits excellent optical characteristics, and can be used effectively as a transparent reflective film. Weather resistance of a silver thin-film is slightly inferior, and when exposed to a high humidity environment or an intense light is applied, the thin-film silver undergoes coalescence and forms silver particles with a diameter of approximately  $1\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$  at localized positions. And the area with the silver particle appears white and the surface appearance is reduced, and becomes a major problem when used for windows. Thus, in order to increase the weather resistance of the thin-film silver, a method whereby copper, palladium, gold or a mixture of two or more of these materials is mixed with the silver can be mentioned. The amount used is an amount that does not cause deterioration in the optical characteristics of the silver thin-film, and in general, an amount in a range of 1 wt%~50 wt% is suitable. When the mixing ratio is insufficient, an increase in the weather resistance of the thin-film silver cannot be expected. On the other hand, when the mixing ratio is too high, the visible

light transmittance of the silver thin-film is reduced and optical characteristics are reduced.

[0026] When a single layer of a metal thin-film is formed on the surface of the base material essentially required to have high light transmittance, the visible light basically undergoes reflection, and as a result, visible light transmittance is reduced. In order to increase the optical characteristics of the transparent infrared-reflecting film, a film having a laminate structure wherein a metal thin-film and a thin-film with a high refractive index are formed in alternating layers can be used.

[0027] The method of the present invention utilizes the nature of an antireflective film, and the method is described in detail in "Optical Membrane Users Handbook, James D. Rancour (Industrial Daily Publication, 1991)" pp. 101~111, and a thin-film with high refractive index and metal thin-film each having an appropriate thickness are laminated so that reflection at a specific wavelength (for example, visible light region of 550 nm) can be selectively reduced. When the above-mentioned technology is used, a selective increase in the visible light transmittance is possible without reducing the solar radiation transmittance.

[0028] The high refractive index of the thin-film with a high refractive index means a refractive index of at least 1.6, preferably at least 1.7, for light of 550 nm in the visible light region. In addition to a high refractive index, (1) good adhesion with the metal thin-film, (2) transparency to visible light, (3) capacity to form a thin-film, etc. are required for the material having a high refractive index. As examples of typical materials, indium oxide, tin oxide, zinc oxide, titanium oxide, etc. can be mentioned.

[0029] The method of producing the transparent infrared-reflecting film is explained below in further detail. In this case, a method of producing a silver thin-film that can be used effectively as the above-mentioned film is explained in detail. When a different metal is used, a transparent infrared-reflecting film can be produced according to the method used for the silver thin-film.

[0030] For methods used in production of a silver thin-film, the wet process method and the dry



process method can be mentioned. Wet process is a general term used for plating processes, and is a method wherein silver is deposited from a solution and a film is formed, and methods such as the silver mirror reaction. Meanwhile, the dry method is a general term used for vacuum film formation processes, and resistance heated vacuum deposition, electron beam heated vacuum deposition method, ion plating method, ion beam assisted vacuum deposition method, sputtering method, etc. can be mentioned. Among those listed above, vacuum film formation wherein continuous film formation is done by means of a roll-to-roll system is preferred.

[0031] The vacuum deposition method is a method wherein a raw material metal is made molten in a vacuum container using an electron beam, resistance heating, induction heating, etc. and the vapor pressure is increased to evaporate, and the vapor is adsorbed on the base material. In this case, a gas such as argon or nitrogen is introduced to the vacuum container in an amount of at least 10 mPa to generate a plasma, as needed.

[0032] For the sputtering method, DC magnetron sputtering, RF magnetron sputtering, ion beam sputtering, ECR sputtering, conventional sputtering, conventional RF sputtering, and conventional DC sputtering, etc. can be used. In the above-mentioned sputtering methods, a sheet-like target made of silver can be used for the starting raw material. In this case, helium, neon, argon, krypton, xenon, etc. can be used for the sputtering gas, and among those listed above, argon is especially desirable. The purity of the gas is at least 99.0%, and at least 99.5% is especially desirable.

[0033] In the present invention, a sheet-like or film-like polycarbonate is used for the base material. It is necessary to remember that polycarbonate is a material with relatively high moisture absorption when vacuum film formation method is used. When polycarbonate is placed inside the container and a vacuum is formed, the absorbed moisture slowly evaporates and a vacuum exhausting process requires a long time or moisture is included as an impurity in the transparent infrared-reflecting film produced; as

a result, adhesion with the base material is reduced, or weather resistance or the optical characteristics of the film itself are reduced. Therefore, when production of a transparent infrared-reflecting film is done by means of a vacuum film formation process, it is necessary to use a polycarbonate sheet or film that has been thoroughly dried by means of a heat treatment, etc.

[0034] The thickness of the silver thin-film is preferably in the range of 5 nm~50 nm, and in a range of 7 nm~40 nm is especially desirable. The silver thin-film is formed as a transparent infrared-reflecting film and used as a film that reflects infrared and reduces solar radiation transmittance. It is necessary for the thickness of the film to satisfy the above-mentioned requirement. The same is true for the other materials. When the thickness of the silver thin-film is increased, the solar radiation transmittance is reduced. When the thickness of the above-mentioned film is too low, adequate infrared reflectivity cannot be achieved and solar radiation transmittance is increased. On the other hand, when the thickness of the above-mentioned layer is too high, visible light transmittance cannot be achieved, and thus, is not desirable. In the case of a silver thin-film, a thickness sufficient to achieve a solar radiation transmittance of 70% or below is at least 5 nm. On the other hand, when the thickness exceeds 50 nm, transparency is lost, and thus, is not desirable. Therefore, a silver thin-film thickness of 5 nm~50 nm is used and an adjustment is made to achieve the target visible light transmittance.

[0035] In specific terms, when a visible light transmittance of at least 50% is desired, a film thickness in the range of 7 nm to 15 nm is suitable, and when a visible light transmittance in the range of 20% to 50% is desired, a thickness in the range of 15 nm to 40 nm is suitable. When other materials are used as the transparent infrared-reflecting film, the thickness is adjusted appropriately to form a solar radiation transmittance of 70% or less.

[0036] When copper, palladium, gold, etc. is included for the purpose of increasing the weather resistance of the silver thin-film, a specific amount of copper, palladium, gold, etc. is included in the raw

material silver and film formation is carried out as explained above. For measurement of the thickness of the film, the tracer method, multiple-beam interferometry, micro-balance, quartz resonator method, etc. can be mentioned. When the quartz resonator method is used, measurement of the thickness of the film can be done during the course of film formation; thus, the method is suitable for production of a film with the desired film thickness. Furthermore, a method wherein the film formation conditions are determined ahead of time, and film formation is carried out for samples of the base material and the relationship between the film formation time and film thickness is determined and the thickness of the film is controlled according to the film formation time can be used as well.

[0037] Furthermore, metal impurities such as nickel, iron, cobalt, tungsten, molybdenum, tantalum, chromium, indium, manganese, and titanium may be included in an amount that does not cause a reduction in the optical properties, especially, a significant reduction in visible-light reflectivity.

[0038] Furthermore, production of a thin-film with a high refractive index used for an improvement in optical properties can be done using the above-mentioned wet method or dry method known for production of thin-films. Production can be carried out as explained above with an appropriate starting raw material. For example, for production of indium oxide thin-film, the resistance heating vacuum deposition method, electron beam heated vacuum deposition method, sputtering method, etc. can be used with indium oxide as the raw material. Indium oxide, tin oxide, and zinc oxide have visible-light transmittance and are conductive materials. Film formation with those materials is made possible when the DC sputtering process where conductivity is required for the raw material can be used in this case; thus, it is suitable for mass production. Furthermore, the above-mentioned materials can be produced using the same method as used for the silver thin-film, thus, production of a laminate can be done continuously. Furthermore, as a different film formation method that can be used, the ion plating method or reactive sputtering method where indium is used as the raw material and film formation is carried out

as the film is being oxidized by oxygen or an oxidizing gas introduced to the vacuum container.

[0039] In order to increase optical properties, it is desirable to increase the number of metal thin-film and thin-film with a high refractive index laminates. However, when the number of laminates is too high, an excessive energy is required, thus, lamination of approximately 7 layers is suitable.

[0040] When corona discharge treatment, glow discharge treatment, chemical treatment, coarsening treatment, etc. are carried out for the surface at the time of deposition of the transparent infrared-reflecting film on the polycarbonate, adhesion between the thin-film and polymer can be increased.

[0041] In the present invention, a polyurethane based film-like transparent polycarbonate is further produced on the above-mentioned transparent infrared-reflecting film. The above-mentioned adhesive is formed on the transparent infrared-reflecting film so that the injection molded polycarbonate and transparent thermal-insulating laminate are bonded at the time of injection molding. When injection molding of the polycarbonate is done without the above-mentioned adhesive, bonding of the injection molded polycarbonate and the transparent thermal-insulating laminate does not take place and separation is likely to occur.

[0042] Polyurethane based adhesive refers to an adhesive that utilizes curing of polyurethane containing urethane bonds ( $\text{-OCONH-}$ ) in the polymer, and exhibits excellent flexibility and adhesive properties, and is widely used for the soles of shoes, etc. where absorption of vibration is required. Furthermore, polyurethane based adhesives exhibit excellent thermal shock resistance required for adhesives of the present invention. In other words, [when the polyurethane based adhesive is] exposed to a temperature in a range of  $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ , which is the temperature of the molten polycarbonate, for the several seconds after the molten polycarbonate comes in contact with the transparent thermal-insulating laminate in the die at the time of injection molding of the polycarbonate, the polyurethane based adhesive is capable of withstanding the above-mentioned thermal shock. Furthermore, the polyurethane based

adhesive exhibits excellent flexibility based on the urethane, thus, stress formed at the time of injection molding of the polycarbonate is reduced, and structural flaws such as cracks can be prevented.

[0043] The mechanism of the curing reaction of polyurethane base adhesives is well-known and is explained in detail in "Kohichi Nakamura: *Structural Adhesives* (CMC, 1984)", pp. 220• 234, etc. Furthermore, a polyester urethane based adhesive having the same properties as polyurethane based adhesive can be used in this case as well.

[0044] As a method used for formation of an adhesive layer on the transparent infrared-reflecting film, conventional coating method can be used, and coating can be done by standard coaters such as a blade coater, rod coater, knife coater, squeegee coater, reverse roll coater, transfer roll coater, gravure coater or kiss coater. When the above-mentioned method is used, continuous coating of the adhesive on a rolled film can be achieved for; thus, productivity can be increased. In this case, the adhesive is coated onto the film supplied from a supply roll and the film is subsequently taken up by a take-up roll. In order to prevent blocking of the film after take up, it is necessary to apply a release sheet or masking film on the surface where the adhesive is coated. Among those listed above, a coated film with a uniform thickness can be formed over a wide range of viscosities when a reverse roll coater is used; thus, this method is widely used in the field. Coating of the adhesive layer is described in detail in "Yuhji Harasaki: *Coating Methods* (Maki Publications, 1979)".

[0045] The thickness of the adhesive layer is not especially limited as long as uniform coating can be achieved without sacrificing the transmittance of visible light. In general, the thickness of the adhesive layer is in the range of 0.1  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ . When the thickness of the above-mentioned layer is too low, a uniform adhesive layer cannot be produced and adhesion is partially reduced. On the other hand, when the thickness is too high, flexibility is reduced. The thickness of the adhesive layer can be controlled through adjustment of the adhesive or width of the coater or coating speed.

[0046] A hardcoat layer, soil-proof layer, ultraviolet-absorbing layer, etc. can be formed on the surface on the opposite side from the adhesive layer, as needed, as long as the optical properties are not degraded.

[0047] The transparent thermal-insulating laminate of the present invention produced as described above is arranged on the die with the adhesive layer facing upward and injection molding of polycarbonate is performed. The above-mentioned laminate is bonded with the polycarbonate and solidified; thus, the laminate produce can be used as a transparent thermal-insulating window. In the past, production of the transparent thermal-insulating window has been done by bonding the transparent thermal-insulating laminate to a substrate. When the above-mentioned method is used, the process required three steps: (1) production of the transparent thermal-insulating laminate, (2) molding of the substrate, and (3) bonding of the transparent thermal-insulating laminate and substrate. The method of the present invention is a revolutionary method whereby the above-mentioned processes (2) and (3) are carried out at the same time. Furthermore, in the method of the present invention, when a curved surface die is used for injection molding, a transparent thermal-insulating window having a curved surface can be easily produced. When the above-mentioned conventional method is used, it is difficult to achieve bonding of a transparent thermal-insulating laminate with a substrate having a curved surface. Especially, bonding is made impossible when a substrate with a three-dimensional curved surface is used. When the method of the present invention is used, production of a transparent thermal-insulating laminate having a curved surface can be done easily.

[0048] Methods of forming a resin layer on the surface of a transparent infrared-reflecting film have been proposed (for example, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 57-107834, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 57-110443, etc.). However, in the above-mentioned prior art, the resin layer is formed for the purpose of protection of the reflective film and not

for the purpose of imparting the function of an adhesive layer. Furthermore, bonding with the molding at the time of injection molding is not even hinted. The method of the present invention whereby a transparent thermal-insulating laminate having a base a polymer base material is bonded with the molding at the time of injection molding is an entirely new method.

[0049] Injection molding of polycarbonate can be done using a conventional molding machine such as screw-type injection molding machine or plunger-type injection molding machine. Conditions whereby a low mold contraction factor can be achieved are used since molding is done while the transparent thermal-insulating laminate is arranged inside the die. The mold shrinkage factor of polycarbonate is in the range of 0.6%~0.8%. When the mold shrinkage factor is high, warping or delamination is likely to occur. As a means to reduce the mold shrinkage factor, it is effective when the cylinder temperature and the die temperature are set at a relatively high temperature.

[0050] In the following, the manufacturing method of the present invention is explained further with reference to Fig. 2. Fig. 2 shows an example of the injection molding machine used in the present invention, and is a screw-type injection molding machine. In the figure, 51 is the screw, 52 is the hopper, 53 is the injection cylinder, 54 is the shift cylinder, 55 is the heater, 56 is the nozzle, 57 is the die, and 10 is the transparent thermal-insulating laminate arranged inside the die, and 30 is the molding produced upon performing injection molding. In the present invention, the transparent thermal-insulating laminate is arranged at the wall surface inside the die in such a manner that the surface having the adhesive layer comes in contact with the die and injection molding of polycarbonate is performed.

[0051] In this case, polycarbonate pellets are poured into hopper (52), heating is provided by heater (55), and the flow rate of the molten polycarbonate is adjusted by nozzle (56) using screw (51) and injection molding is performed for die (57) so as to produce a molding. The molding subsequently removed from the die is a solid transparent thermal-insulating material comprising a transparent thermal-

insulating laminate. When a die with a curved surface, as shown in Fig. 2, is used, a transparent thermal-insulating material having a curved surface can be produced. The cross-section view of the transparent thermal-insulating material produced as explained above is shown in Fig. 3. In this case, 10 is transparent thermal-insulating laminate, 30 is the polycarbonate molding produced by injection molding, and 40 is a transparent thermal-insulating material solidified with the molding produced by the method of the present invention. [0052] In the following, the warnings and precautions to be observed at the time of injection molding of the polycarbonate are listed:

(1) A higher resin temperature and injection pressure are used since the flow properties at the time of molding are low. However, when the temperature used is too high, cracks are likely to form due to the mold shrinkage factor, as explained above.

(2) The moisture absorption of polycarbonate is high and when molding is done while moisture is absorbed, the resin is likely to undergo an hydrolysis reaction and become brittle; thus, a thorough drying is required for the resin before molding.

[0053] The above-mentioned (2) is especially important at the time of injection molding of the polycarbonate and special precautions are required. It is desirable when the resin material placed in the container is thoroughly dried ahead of time and further drying is performed in the hopper using a dryer or heating by infrared.

[0054] The method of analysis of the structure of the transparent thermal-insulating laminate of the present invention is explained below. For measurement of the thickness of each portion of the polycarbonate sheet or film, transparent infrared-reflecting film, and adhesive layer, the cross-section area of each portion was measured using a transmission-type electron microscope (TEM).

Furthermore, the thickness of a relatively thick polycarbonate or film can be measured by microgag.

Analysis of the material used for the polycarbonate or film and adhesive layer was done with an infrared



spectrometer (IR). Analysis of the material used for transparent infrared-reflecting film was performed by a fluorescent X-ray spectrometer (XRF). Furthermore, elemental analysis was done with an X-ray microanalyzer (EPMA). Furthermore, a composition analysis was made in the depth direction as etching was performed for the transparent thermal-insulating laminate having the transparent infrared-reflecting film by means of an auger electron spectrometer (AES).

[0055]

[Application Examples] In the following, the present invention is further explained with application examples.

[0056] In this case, the visible light transmittance and solar radiation transmittance in the following application examples are based on the specification of JIS-R-3106, and measurements were made for the light transmittance at wavelengths in the range of 340 nm~1800 nm with a spectrophotometer (Hitachi Co., Ltd., U-3400) and calculations were made according to the values obtained.

[0057] Application Example 1

Sputtering was performed for an indium oxide with purity of 99.9% onto one surface of a polycarbonate film (thickness of 200  $\mu\text{m}$ , visible light transmittance=87%) using a sputtering gas made of a mixture of argon and oxygen (partial pressure of oxygen is 10% of the total pressure) by means of a DC magnetron sputtering process and a thin-film layer with a thickness of 40 nm was produced. Sputtering was further performed for silver with a purity of 99.9% using a sputtering gas of argon by means of the DC magnetron sputtering method and a metal thin-film with a thickness of 10 nm was produced. Furthermore, a thin-film layer with a high refractive index with a thickness of 40 nm was produced on the above-mentioned layer so as to produce a transparent infrared-reflecting film with a three-layer structure. Subsequently, measurement was performed for the visible light transmittance and solar radiation transmittance of the layer produced. Furthermore, a polyester urethane based adhesive

(product of Toyo Boseki Co., Ltd., Biron UR1200) was coated onto the above-mentioned transparent infrared-reflecting film produced using a reverse roll coater and drying was done at a temperature of 100°C to produce an adhesive layer with a thickness of 1 μm and production of a transparent thermal-insulating laminate was achieved.

[0058] Application Example 2

The adhesive was changed to a urethane based adhesive (product of Sekisui Chemical Co., Ltd., S-Dine UX-10) and the thickness was changed to 0.5 μm and production of a transparent thermal-insulating laminate was carried out as in Application Example 1.

[0059] Application Examples 3~5

For the silver included in the metal thin-film, 10 wt% of palladium was added (Application Example 3), 10 wt% or copper was added (Application Example 4) or 10 wt% of gold (Application Example 5) was added and production of a transparent thermal-insulating laminate was performed as in the case of Application Example 1.

[0060] Application Example 6

The thin-film layer with a high refractive index was omitted and production of a transparent thermal-insulating laminate was carried out as in the case of Application Example 1 using a metal thin-film alone.

[0061] Application Example 7

Sputtering was performed for an indium oxide with purity of 99.9% onto one surface of a polycarbonate film (thickness of 200 μm, visible light transmittance=87%) using a sputtering gas made of a mixture of argon and oxygen (partial pressure of oxygen is 10% of the total pressure) by means of DC magnetron sputtering method and a thin-film layer with a refractive index of 50 nm was produced. Sputtering was further performed for a silver with a purity of 99.9% using a sputtering gas of argon by means of DC magnetron sputtering and a metal thin-film with a thickness of 22 nm was produced. Furthermore, a

further thin-film layer with a high refractive index with a thickness of 50 nm was produced on the above-mentioned layer so as to produce a transparent infrared-reflecting film with a three-layer structure.

Subsequently, measurements were made of the visible light transmittance and solar radiation transmittance for the layers produced. Furthermore, a polyester-urethane based adhesive (product of Toyo Boseki Co., Ltd., Biron UR1200) was coated onto the above-mentioned transparent infrared-reflecting film produced using a reverse roll coater and drying was done at a temperature of 100°C so as to produce an adhesive layer with a thickness of 1  $\mu\text{m}$  and a transparent thermal-insulating laminate was produced.

[0062] Application Examples 8~10

For the silver included in the metal thin-film, 10 wt% of palladium was added (application example 8), 10 wt% or copper was added (application example 9) or 10 wt% of gold (application example 10) was added and production of transparent thermal-insulating laminate was carried out as in the case of Application Example 7.

[0063] Comparative Example 1

Production of a transparent infrared-reflecting film was carried out as in the case of Application Example 1 but production of an adhesive layer was not possible.

[0064] Comparative Example 2

Production of a transparent infrared-reflecting film was carried out as in the case of Application Example 6 but production of adhesive layer was not possible.

[0065] Comparative Example 3

Instead of polycarbonate film, polyethylene terephthalate film (thickness: 188  $\mu\text{m}$ ) was used and production of a transparent thermal-insulating laminate was carried out as in the case of Application Example 1.

[0066] Each transparent thermal-insulating laminate produced above was arranged on the wall surface of the molding die with the transparent infrared-reflecting film facing outward and injection molding of a polycarbonate resin was performed using an inline screw system injection molding machine. In this case, polycarbonate was used as the dry pellet, and the cylinder temperature used was 250°C, die temperature was 100°C, screw rotation speed was 60 rpm, injection pressure was 1500 kg/cm<sup>2</sup> (147 MPa), injection molding time was 20 seconds. The molding was removed from the die and an examination was made of adhesion of the transparent thermal-insulating laminate to the injection molded polycarbonate. The results obtained are summarized in Table I below.

[0067]

[Table I]

	Base material	Material used for adhesive layer	Visible-light transmittance	Solar radiation transmittance	Condition after injection molding
Application Example 1	PC	Polyester-urethane based	79%	51%	Absence of peeling
Application Example 2	PC	Urethane based	79%	51%	Absence of peeling
Application Example 3	PC	Polyester-urethane based	71%	54%	Absence of peeling
Application Example 4	PC	Polyester-urethane based	72%	53%	Absence of peeling
Application Example 5	PC	Polyester-urethane based	77%	53%	Absence of peeling
Application Example 6	PC	Polyester-urethane based	70%	51%	Absence of peeling
Application Example 7	PC	Polyester-urethane based	45%	24%	Absence of peeling
Application Example 8	PC	Polyester-urethane based	38%	23%	Absence of peeling
Application Example 9	PC	Polyester-urethane based	44%	23%	Absence of peeling
Application Example 10	PC	Polyester-urethane based	32%	21%	Absence of peeling
Comparative Example 1	PC	None	79%	51%	Peeling observed
Comparative Example 2	PC	None	79%	51%	Peeling observed
Comparative Example 3	PET	Polyester-urethane based	78%	52%	Peeling observed

As shown in the results obtained above, peeling is absent in the transparent thermal-insulating laminates of the present invention at the time of injection molding.

[0068]

[Effect of the invention]

According to the present invention, it is possible to produce a transparent thermal-insulating laminate where bonding can be achieved at the time of injection molding of the polycarbonate, and industrial production of a transparent thermal-insulating window with a curved surface can be done efficiently.

**[Brief description of the figures]**

[Fig. 1] A cross-section view of the transparent thermal-insulating laminate of the present invention.

[Fig. 2] A drawing of an example of an injection molding machine.

[Fig. 3] A cross-section view that shows an example of the transparent thermal-insulating material of the present invention.

[Explanation of codes]

- 10 Transparent thermal-insulating laminate
- 11 Polycarbonate sheet or film
- 12 Transparent infrared-reflecting film
- 13 Adhesive layer
- 30 Polycarbonate molding
- 40 Transparent thermal-insulating material bonded with transparent thermal-insulating laminate
- 51 Screw
- 52 Hopper
- 53 Injection cylinder
- 54 Shift cylinder
- 55 Heater
- 56 Nozzle
- 57 Die